

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L8: Entry 5 of 8

File: JPAB

Jul 26, 1990

PUB-NO: JP402190169A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02190169 A

TITLE: CALCIUM WATER SOLUTION COMPOSITION

PUBN-DATE: July 26, 1990

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHIGERU, KEIJIRO

KUBOTA, YOSHIFUMI

OKU, TAKASHI

TAKAGI, SHIGEHARU

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUMITOMO CEMENT CO LTD

APPL-NO: JP01009772

APPL-DATE: January 20, 1989

US-CL-CURRENT: 426/74

INT-CL (IPC): A23L 2/38; C01B 25/32

## ABSTRACT:

PURPOSE: To contain Ca dissolved in water and capable of readily being absorbed into human body at large quantities and make it possible not to cause abnormality such as diarrhea in proper phosphoric acid content by dissolving calcium phosphate ingredient in an aqueous solution of a specific organic carboxylic acid component.

CONSTITUTION: Calcium phosphate is subjected to dehydration and thermal decomposition at  $\geq 1200^{\circ}\text{C}$  to afford (B) calcium phosphate consisting of a mixture of  $\alpha$ -tricalcium phosphate and tetracalcium phosphate. Then the component B is dissolved in (A) an aqueous solution of at least one organic carboxylic selected from citric acid, malic acid, gulconic acid, lactic acid, acetic acid and water soluble salt thereof to provide the Ca water solution composition having 12.5-250m mol/l Ca concentration,  $\geq 37.5\text{m mol/l}$  carboxyl group concentration and 8.2-170m mol/l phosphoric acid radical concentration and being 1:3.6-6 in mol ratio of Ca with phosphoric acid radical and 1.5-2.0:1 in mol ratio of Ca with phosphoric acid radical.

COPYRIGHT: (C)1990, JPO&amp;Japio

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-190169

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)7月26日

A 23 L 2/38  
C 01 B 25/32B 6926-4B  
B 7508-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 カルシウム水溶液組成物

⑯ 特 願 平1-9772

⑰ 出 願 平1(1989)1月20日

⑱ 発 明 者 茂 啓 二 郎 千葉県船橋市田喜野井6-16-16  
⑱ 発 明 者 久 保 田 喜 文 千葉県船橋市新高根3-27-1-404  
⑱ 発 明 者 奥 隆 司 千葉県船橋市芝山6-61-2-112  
⑱ 発 明 者 高 木 茂 栄 千葉県習志野市津田沼3-7-7  
⑰ 出 願 人 住友セメント株式会社 東京都千代田区神田美土代町1番地  
⑱ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

カルシウム水溶液組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. クエン酸、リンゴ酸、グルコン酸、乳酸、および酢酸ならびに前記カルボン酸の水溶性塩から選ばれた少なくとも1員からなる有機カルボン酸成分の水溶液に、

少なくとも1種のりん酸カルシウム塩からなるりん酸カルシウム成分を溶解して得られるカルシウム水溶液組成物。

2. 請求項1記載のカルシウム水溶液組成物を主成分として含む清涼飲料。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、カルシウム水溶液組成物に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明は、清涼飲料の成分として有用なカルシウム水溶液組成物に関するものである。

〔従来の技術と、発明が解決しようとする課題〕

カルシウムは人体や動物にとって重要な栄養素の一つであり、その欠乏は骨の脆弱化、或は高血圧症の原因になる。カルシウムは毎日の食事から摂取することが好ましいが、食物習慣によっては、しばしば不足しがちになる。また、食品中のカルシウムは水に溶けにくく、摂取しても吸収されにくい性質があった。しかし、その例外は牛乳中のカルシウムであり、このカルシウムは既に水に溶解しており、人体、或は動物体に非常に吸収されやすい性質を持っている。

しかし、水に溶解しているカルシウムはすべて牛乳の例のように吸収されやすいとは限らない。例えば、牛乳には約1000ppm程度のカルシウムが含有されているが、これと同程度のカルシウムを含有する水の場合、水中のカルシウムは遊離しているためこれを飲用しても人体に吸収されにくいだけでなく、不快な味がし、下痢を誘発する。このような水は硬水と称されるものであって、飲用には適さない。

牛乳がカルシウムを多く含みながら飲用に適するのは、このなかのカルシウムが蛋白質と結合しているためである。このような、牛乳中のカルシウムは遊離カルシウムと異なり、飲みやすく、吸収されやすく、下痢を生じることがない。しかしながら、従来、カルシウムを溶けた状態、即ち飲料として摂取することは、牛乳あるいはこれの加工品以外では困難であるとされていた。

また、体内に吸収されたカルシウムが骨に沈着するためには、りん酸の存在が必須である。しかし、りん酸はカルシウムと難溶性の塩を生成するため、カルシウム飲料中のりん酸の存在は、カルシウムの吸収を阻害すると考えられていた。従って、同時にりん酸とカルシウムを摂取しながらカルシウムの吸収を良好にするということは極めて困難であるとされていた。

カルシウム含有量の多い食品とは、食品 100 g 当たり、50 mg 以上のカルシウムを含むものと定義されている。飲料の場合、1 リットル当たり 500 mg、即ち濃度で 12.5 mmol/l 以上のカルシウ

ムを含有する飲料は、カルシウム含有量の多い飲料と云うことができる。一方、りん酸は、カルシウムとの含有比率において、カルシウム：りん酸モル比が 1.5 : 1 ~ 2.0 : 1 の範囲内にあることが好ましいとされている。

このようにカルシウムの含有量が多く、しかもりん酸が、カルシウムに対しバランスよく含まれている水溶液は、pH が約 2 以下の強い酸性領域においてのみ存在可能であるが、このような水溶液は、飲料として適切なものではない。一般に飲料として適切な pH は 3 ~ 8 の範囲であるが、このような pH 領域では、カルシウムとりん酸とが反応して沈澱を生じてしまうという問題がある。

本発明は、上記事情に鑑みて為されたもので、牛乳あるいはこれの加工品とは異なる組成において、水に溶解して吸収されやすいカルシウムを多量に含み、しかもりん酸含有量が適切で、飲料成分として使用しても下痢などの不都合を生ずることのないカルシウム水溶液組成物を提供しようとするものである。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明のカルシウム水溶液組成物は、クエン酸、リンゴ酸、グルコン酸、乳酸、および酢酸、ならびに前記カルボン酸の水溶性塩から選ばれた少なくとも 1 員からなる有機カルボン酸成分の水溶液に、少なくとも 1 種のりん酸カルシウムからなるりん酸カルシウム成分を溶解して得られるものであることを特徴とする。

本発明のカルシウム水溶液組成物は、水に溶解されたカルシウムとりん酸根とを含むものであるが、清涼飲料の成分として有用なものである。

本発明のカルシウム水溶液組成物を得るために必要な一成分は、クエン酸、リンゴ酸、グルコン酸、乳酸、および酢酸、ならびに前記カルボン酸の水溶性塩、例えばナトリウム塩、カリウム塩、から選ばれた少なくとも 1 員からなる有機カルボン酸成分の水溶液である。

本発明のカルシウム水溶液組成物を得るために必要な他の成分は、少なくとも 1 種のりん酸カルシウムからなるりん酸カルシウム成分である。

りん酸カルシウム成分は、 $\alpha$ -りん酸三カルシウムとりん酸四カルシウムとの混合物からなるものであることが好ましいが、水溶性カルシウム化合物、例えば水酸化カルシウムと、りん酸との反応生成物からなるものであってもよい。

$\alpha$ -りん酸三カルシウムと、りん酸四カルシウムとの混合物は、食品添加物として用いられている第三りん酸カルシウムを 1200℃ 以上の高温で脱水熱分解して得るか、或は、食品添加物として使用されるりん酸、第一りん酸カルシウム、および第二りん酸カルシウムから選ばれた少なくとも 1 員に、炭酸カルシウム、および／又は水酸化カルシウムを、カルシウムとりん酸基とのモル比が 1.5 : 1 ~ 2.0 : 1 になるように配合混合し、この混合物を 1200℃ 以上の高温で加熱処理することにより得ることができる。

上記りん酸カルシウム成分を、前記有機カルボン酸成分水溶液に混合すると、両成分は互に溶解して本発明のカルシウム水溶液組成物が得られる。

本発明の特定りん酸カルシウム成分は、本発明

の特定有機カルボン酸成分水溶液に、極めて溶解しやすく、この組成物の組成は十分には明らかでないが、カルシウムは有機カルボン酸アニオンとキレート結合して水溶性有機錯体を形成して水に溶解しており、この錯体は、ほぼ中性においてりん酸アニオンと接触しても沈澱を生ずることがないものと考えられる。このような水溶性カルシウム有機錯体は飲料成分として飲みやすく、下痢などの不都合を生ずることがなく、これを飲用すると、りん酸イオンとともに人体又は動物体に吸収されやすく、速かに骨に沈着する性質を有している。

本発明の組成物において、カルシウムの総含有量（濃度）が $12.5 \sim 250 \text{ mmol/l}$ であり、カルボキシル基の総含有量が $37.5 \text{ mmol/l}$ 以上であり、かつりん酸根の総含有量が $8.2 \sim 170 \text{ mmol/l}$ であることが好ましい。

本発明の組成物において、カルシウムの総含有量が、 $12.5 \text{ mmol/l}$ より少なくなると、カルシウム含有率が過少であって、組成物の有用性が低下

し、また、 $250 \text{ mmol/l}$ より大きくなると、遊離カルシウムの含有量が過大となる、カルシウムの吸収効率が低下することがある。

また、カルギキシル基の総含有量（濃度）が $37.5 \text{ mmol/l}$ より低くなると、カルシウム有機錯体の安定性が不十分になるおそれがある。一般に、カルボキシル基の総含有量は、 $37.5 \sim 1000 \text{ mmol/l}$ であることが好ましい。カルボキシル基の総含有量は $40 \sim 750 \text{ mmol/l}$ の範囲内にあることが、より好ましい。

更に、りん酸根の含有量が、 $8.2 \text{ mmol/l}$ より少ないか、或は $170 \text{ mmol/l}$ より多くなると、カルシウム含有量とのバランスを崩し、組成物の安定性を低下させることがある。

一般に、本発明の組成物において、カルシウムとカルボキシル基との含有モル比は $1 : 3$ 以上であることが好ましく、 $1 : 3.6 \sim 1 : 6$ の範囲内にあることが更に好ましい。すなわちカルシウム1モルに対し、カルボキシル基が3モル以上配位して安定な錯体構造を形成するからである。

カルシウムとカルボキシル基とのモル比が $1 : 3$ より小さくなると、カルシウム錯体の安定性が低下し、遊離カルシウムの含有率が増大し、従って本発明の組成物の飲用用途における有用性が低下する。

本発明の組成物において、カルシウムとりん酸根との含有モル比は、 $1.5 : 1 \sim 2.0 : 1$ の範囲内にあることが好ましい。カルシウム／りん酸根モル比が $1.5 : 1$ より低くなると、カルシウムとりん酸根との反応による沈澱を生成しやすくなり、また、 $2.0 : 1$ より高くなると、カルシウムの骨における沈着が低下する傾向がある。

本発明のカルシウム水溶液組成物は、これを蒸発飽和させて、沈澱を生成させ、この沈澱を分離乾燥することができる。この乾燥沈澱を水に溶解すれば本発明のカルシウム水溶液組成物を得ることができる。

本発明のカルシウム水溶液組成物は、清涼飲料の成分として使用し、これに、所望の甘味料、香料、着色料などを混合してもよい。このような

飲料は、カルシウム補給飲料として有用なものである。

#### 〔実施例〕

本発明を、実施例により更に説明する。

#### 実施例 1

食品添加物として使用される第三りん酸カルシウムを、 $1500^\circ\text{C}$ に加熱して脱水熱分解させ、 $\alpha$ -りん酸三カルシウムとりん酸四カルシウムの混合物を得た。この混合物 $2.5 \text{ g}$ を $0.2\%$ のクエン酸と、 $0.7\%$ のクエン酸三ナトリウムとの混合溶液 $1000 \text{ cc}$ に溶解した後、これに砂糖と香料を添加して、清涼飲料を調製した。この組成物中のカルシウム濃度は $25 \text{ mmol/l}$ であり、クエン酸のカルボキシル基の濃度は $112.5 \text{ mmol/l}$ であり、かつ、りん酸根の濃度は $15.0 \text{ mmol/l}$ であった。したがって、カルシウムとカルボキシル基の含有割合は $1 : 4.5$ であり、カルシウムとりん酸の割合は $1.67 : 1$ であった。この組成物のpHを測定すると $4.3$ であった。また、イオン電極で遊離カルシウ

ムイオン濃度を測定すると $3\text{mmol}/\ell$ であった。したがって可溶性有機錯体の濃度は $2.5 - 3 = 2.2\text{mmol}/\ell$ である。従って、こゝに得られた組成物は本発明のカルシウム入り清涼飲料として適切なものであった。

#### 実施例 2

カルシウム入り清涼飲料水の効果を確認するため、実施例 1 で製造された飲料水  $50\text{ml}$  をモルモットに経口投与したところ、血清カルシウム濃度が一時的に上昇し、下痢等の異常はみとめられなかった。

#### 実施例 3

水酸化カルシウム  $2.5\text{mmol}$  と、燐酸  $12.5\text{mmol}$  との水中反応液を、クエン酸  $10\text{mmol}$  と、クエン酸三ナトリウム  $27.5\text{mmol}$  との水溶液に混合して溶解し、水の総量を  $1\ell$  とした。この組成物中のカルシウム濃度は  $2.5\text{mmol}/\ell$  であり、カルボキシル基の濃度は  $(10 + 27.5) \times 3 = 112.5\text{mmol}/\ell$  であり、りん酸根濃度は  $12.5\text{mmol}/\ell$  であった。従って、カルシウムとカルボキシル基のモル比は  $1 :$

$4.5$  でありカルシウムとりん酸根のモル比は  $2 : 1$  であった。この組成物の pH を測定したところ  $4.3$  であった。また、イオン電極を用いて遊離カルシウムイオン濃度を測定したところ  $3\text{mmol}/\ell$  であった。従って可溶性カルシウム有機錯体の濃度は  $2.5 - 3 = 2.2\text{mmol}/\ell$  であった。

#### 実施例 4

水酸化カルシウム  $1\text{mol}$ 、りん酸  $0.6\text{mol}$  の水中反応液を、乳酸  $3\text{mol}$ 、乳酸ナトリウム  $3\text{mol}$  の水溶液に混合し、水の総量を  $1\ell$  とした。すると乳白色のゾルが生じた。このゾルをさらに攪拌していると沈殿が生じた。この沈殿を凍結乾燥機にて乾燥した。乾燥物  $50\text{g}$  を水  $1\text{リットル}$  中に投入したところ完全に溶解した。この溶液を分析したところ、カルシウム濃度が  $20\text{mmol}/\ell$  であり、りん酸根濃度が  $12\text{mmol}/\ell$  であり、乳酸濃度は  $120\text{mmol}/\ell$  であった。また、カルシウムとカルボキシル基のモル比は  $1 : 6$  であり、カルシウムとりん酸根のモル比が  $1.7 : 1$  であった。

#### 実施例 5

カルシウム水溶液組成物の効果を確認するため、実施例でえた飲料水  $50\text{ml}$  をモルモットに経口投与したところ血清カルシウム濃度が一時的に上昇し、下痢等の異常は認められなかった。

本発明のカルシウム水溶液組成物の実施態様をあげると下記の通りである。

1. カルシウムの総含有量が、 $12.5 \sim 250\text{mmol}/\ell$  であり、カルボキシル基の総含有量が  $37.5\text{mmol}/\ell$  以上であり、かつりん酸根の総含有量が、 $8.2 \sim 170\text{mmol}/\ell$  である、請求項 1 記載の組成物。

2. カルシウムとカルボキシル基の含有モル比が、 $1 : 3$  以上である、請求項 1 記載の組成物。

3. カルシウムとりん酸基との含有モル比が、 $1.5 : 1 \sim 2.0 : 1$  の範囲内にある、請求項 1 記載の組成物。

4. りん酸カルシウム成分が  $\alpha$ -りん酸三カルシウムとりん酸四カルシウムとの混合物からなる、請求項 1 記載の組成物。

#### 〔発明の効果〕

本発明のカルシウム水溶液組成物はカルシウムを安定な水溶性有機カルボン酸錯体として含み、かつ、沈殿を生ずることなくりん酸基と共存させることに成功したものであり、また、飲みやすく、かつ人体や動物体に下痢などの異常を生ずることがない。

従って、本発明のカルシウム水溶液組成物は吸収しやすいカルシウム補給用飲料、或は、カルシウム含有清涼飲用の成分として有用なものである。

#### 特許出願人

住友セメント株式会社

#### 特許出願代理人

弁理士 青 木 朗

弁理士 西 館 和 之

弁理士 石 田 敬

弁理士 山 口 昭 之

弁理士 西 山 雅 也

PTO: N/A

Japanese Published Unexamined Patent Application (A) No. 02-190169, published July 26, 1990; Application Filing No. 01-9772, filed January 20, 1989; Inventor(s): Keijiroo Shigeru et al.; Assignee: Sumitomo Cement, Inc.; Japanese Title: Calcium Solution Components

---

### EXCERPT(S)

(Embodiment)

An admixture of  $\alpha$ -tricalcium phosphate and tetracalcium phosphate was acquired by heating calcium tertiary phosphate to 1500°C for thermal decomposition dehydration. This admixture 2.5 g was dissolved in admixture solution 1000 cc of 2% citric acid and 0.7% trisodium citrate, and sugar and spice were added to this to prepare a beverage. Calcium concentration in this composition was 25 mmol/l; concentration of carboxyl group of citric acid was 112.5 mmol/l; concentration of phosphoric acid was 15.0 mmol/l. Accordingly, the ratio of calcium content and carboxyl group content was 1 : 45, and the ratio of calcium and malic acid was 1.67 : 1. Measured pH of this composition was 4.3. When the dissociated calcium ion concentration was measured by an ion electrode, it was 3 mmol/l. Accordingly, the soluble organic complex concentration is  $25 - 3 = 22$

mmol/l. Therefore, the components thus produced herein are appropriate for calcium-reinforced beverage of the present invention.

(Embodiment Example 4)

An in-water reaction solution composed of calcium hydroxide 1 mol and malic acid 0.6 ml was mixed in a solution composed of lactic acid 3 mol and sodium lactate 3 mol, and the total amount of water was 1 l. Then, a sol in opaque color was produced. This sol was agitated and the sediment was produced. This sol was dried by a freeze-drying machine. When the dried object 50 g was put in 1 l of water, it was completely dissolved. When this solution was analyzed, calcium concentration was 20 mmol/l, phosphoric acid concentration 12 mmol/l and lactic acid concentration 120 mmol/l. The mol ratio of calcium and carboxyl radical was 1 : 6, and the mol ratio of calcium and phosphoric acid was 1.7 : 1.

Translations

U. S. Patent and Trademark Office

4/26/07

Akiko Smith